

Process of preparing silica gel having desired physical properties

Publication number: DE3324740

Publication date: 1984-01-26

Inventor: SASAKI HIROMI (JP); MIY-OSHI TAKAO (JP); TANAKA TADASHI (JP)

Applicant: CENTRAL GLASS CO LTD (JP)

Classification:

- international: **C01B33/154; C01B33/00;** (IPC1-7): C01B33/12; C09C1/30

- european: C01B33/154

Application number: DE19833324740 19830708

Priority number(s): JP19820118479 19820709

Also published as:



JP59013620 (A)

GB2125780 (A)

Report a data error here

Abstract not available for DE3324740

Abstract of corresponding document: **GB2125780**

In preparing silica gel by reaction between an alkali metal silicate such as sodium silicate and a mineral acid such as sulfuric acid, the reaction is carried out such that the concentration of SiO₂ in the reaction becomes not lower than 15% by weight, and preferably 20-30% by weight.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
11 DE 3324740 A1

61 Int. Cl. 3:
C01B 33/12
C 09 C 1/30

21 Aktenzeichen: P 33 24 740.4
22 Anmeldetag: 8. 7. 83
43 Offenlegungstag: 26. 1. 84

DE 3324740 A1

30 Unionspriorität: 32 33 31
09.07.82 JP P57-118479

71 Anmelder:
Central Glass Co., Ltd., Ube, Yamaguchi, JP

74 Vertreter:
Grämkow, W., Dipl.-Ing., 7000 Stuttgart; Manitz, G.,
Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Finsterwald, M., Dipl.-Ing.
Dipl.-Wirtsch.-Ing.; Heyn, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.,
8000 München; Rotermund, H., Dipl.-Phys.,
Pat.-Anw., 7000 Stuttgart

72 Erfinder:
Sasaki, Hiromi; Miyoshi, Takao; Tanaka, Tadashi,
Ube, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren zur Darstellung von Silikagel mit erwünschten physikalischen Eigenschaften

Bei der Darstellung von Silikagel durch Reaktion eines Alkalimetallsilikates, beispielsweise Natriumsilikat, mit einer Mineralsäure, beispielsweise Schwefelsäure, wird die Reaktion so ausgeführt, daß die SiO_2 -Konzentration im Reaktionssystem nicht niedriger als 15 Gew.-%, und vorzugsweise 20–30 Gew.-% beträgt. Durch die Erhöhung der SiO_2 -Konzentration auf einen derart hohen Wert wird es möglich, ein Siliziumoxid-Hydrogel mit niedrigem Wassergehalt zu erhalten. Außerdem hängt die spezifische Oberflächengröße des so erzeugten Silikagels nicht mehr von der SiO_2 -Konzentration im Reaktionssystem ab, so daß Silikagel mit einer erwünschten spezifischen Oberflächengröße leicht dadurch erreicht werden kann, daß der pH-Wert und/oder die Temperatur des Reaktionssystems entsprechend gesteuert wird.

(33 24 740)

DE 3324740 A1

MANITZ, FINSTERWALD & GRÄMKOW

Central Glass Company, Ltd.
No. 5253, Oaza Okiube,
Ube City, Yamaguchi Prefecture
JAPAN

DEUTSCHE PATENTANWÄLTE
DR. GERHART MANITZ · DIPL.-PHYS.
MANFRED FINSTERWALD · DIPL.-ING. · DIPL.-WIRTSCH.-ING.
WERNER GRÄMKOW · DIPL.-ING.
DR. HELIANE HEYN · DIPL.-CHEM.
HANNS-JÖRG ROTHERMUND · DIPL.-PHYS.

BRITISH CHARTERED PATENT AGENT
JAMES G. MORGAN · B SC (PHYS) D M S

ZUGELASSENE VERTRETER BEIM EUROPÄISCHEN PATENTAMT
REPRESENTATIVES BEFORE THE EUROPEAN PATENT OFFICE
MANDATAIRES AGREES PRES L'OFFICE EUROPEEN DES BREVETS

München, den 8.7.1983

S/3/Sv-C 3916

Verfahren zur Darstellung von Silikagel
mit erwünschten physikalischen Eigenschaften

Patentansprüche

1. Verfahren zur Darstellung von Silikagel durch eine Reaktion zwischen einem Alkalimetall-Silikat und einer Mineralsäure, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion so ausgeführt wird, daß die Konzentration von SiO_2 im Reaktionssystem nicht unter 15 Gew.-% absinkt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des SiO_2 im Reaktionssystem mindestens 20 Gew.-% beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des SiO_2 im Reaktionssystem 30 Gew.-% nicht übersteigt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion unter kontinuierlichem starkem Rühren des Reaktionssystems ausgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkalimetallsilikat Natriumsilikat und als Mineralsäure Schwefelsäure verwendet wird.
6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkalimetallsilikat in Form von wässriger Lösung verwendet wird.
7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion durch Hinzufügen des Alkalimetallsilikats zu der Mineralsäure durchgeführt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion unter Zugabe der Mineralsäure zu dem Alkalimetallsilikat durchgeführt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion durch gleichzeitiges Eingeben des Alkalimetallsilikates und der Mineralsäure in ein Reaktionsgefäß ausgeführt wird.
10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionstemperatur in dem Bereich von Raumtemperatur bis ca. 100°C gesteuert wird, und daß der pH-Wert des Reaktionssystems in der Endstufe der Reaktion auf einen Wert im Bereich von 0,5 bis 12 in Abhängigkeit von der erwünschten spezifischen Oberflächengröße des darzustellenden Silikagels gesteuert wird.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Darstellung von Silikagel (Kieselgel) durch eine Reaktion zwischen einem Alkalimetallsilikat und einer Mineralsäure.

Silikagel wird allgemein durch die Formel $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ beschrieben, wobei x die Werte zwischen 0,1 bis 0,3 annehmen kann. Silikagel gehört zu den gelartigen Siliziumoxiden. Sogenannter "Weißruß" (white carbon) hat eine ähnliche chemische Struktur, jedoch ist Weißruß eine Art von kolloidalem Siliziumoxid (silica = Kieselsäure) in Form von ultrafeinen Teilchen und wird hauptsächlich zur Verwendung als Stärkungsfüllstoff für synthetische Gummiarten und Harze in den Handel gebracht; nach allgemeiner Auffassung wird es als ein gegenüber dem Silikagel unterschiedliches Material angesehen.

Das bekannteste Verfahren zur Darstellung von Silikagel ist die Behandlung eines Alkalimetallsilikates mit Säure. Die Zersetzungsreaktion wird im Naßverfahren durchgeführt, und es ergibt sich anfangs ein geleeartiges Siliziumoxid-Sol. Beim mehrstündigen Altern wird das Siliziumoxid-Sol in ein Hydrogel übergeführt, jedoch enthält dieses Hydrogel beträchtliche Mengen von bei dem Vorgang erzeugten wasserlöslichen Salzen und muß aus diesem Grund gut mit Wasser ausgewaschen werden, um die löslichen Salze vollständig zu entfernen. Normalerweise beträgt der Wasseranteil in dem so erhaltenen Hydrogel bis zu etwa 80 Gew.-%, so daß es unmöglich ist, das Wasser nur durch Filtrieren vollständig zu entfernen. Es wird deshalb eine große Menge von Wärmeenergie beim Trocknen des Hydrogels verbraucht, um die Feuchtigkeit vollständig zu entfernen.

So beschreibt die JP-GS No.56(1981)-21726 ein Ausführungsbeispiel, bei dem 4 kg Wasser entfernt werden müssen, um 1 kg trockenes Silikagel zu erhalten, wenn eine Natriumsilikatlösung, bei der die Konzentration von SiO_2 145,3 g/l beträgt, mit Schwefelsäure mit einer spezifischen Dichte von 1,050 so

zersetzt wird, daß die SiO_2 -Konzentration in der Endstufe des Reaktionssystems 50-100 g/l beträgt. Bei einem Ausführungsbeispiel in der JP-OS 51(1976)-136841 wird beschrieben, daß eine stark wasserhaltige Masse (wet cake) mit einem Wasseranteil von 86 % erhalten wird, wenn Silikagel dadurch dargestellt wird, daß eine Natriumsilikatlösung mit einer SiO_2 -Konzentration von 9,52 % zur Reaktion mit 11,4 %iger Schwefelsäure so gebracht wird, daß die SiO_2 -Konzentration im Reaktionssystem in der Endstufe 8 % wird. Wie diese Beispiele zeigen, werden bei den herkömmlichen Verfahrensweisen die Zersetzungs Vorgänge eines Alkalimetall-silikates mit einer Mineralsäure in relativ verdünnter Lösung ausgeführt. Es ist deswegen notwendig, Gefäße mit großer Kapazität zu verwenden, und es ist eine große Wärmeenergiemenge erforderlich, um die bei der Reaktion entstandenen löslichen Salze abzutrennen, die mit niedrigen Konzentrationen in großen Mengen verdünnter Lösung vorhanden sind.

Ein weiterer unerwünschter Zustand bei üblichen Verfahren zur Darstellung von Silikagel besteht darin, daß bei Ausführung der Reaktion unter sauren Bedingungen ein Sol-Gel-Gemisch erzeugt wird. Es ist ungünstig, das Sol-Gel-Gemisch unmittelbar darauf zu waschen, da der Sol-Anteil beim Waschen abfließt. Wenn der Waschvorgang mit einem Aufschlußverfahren (repulping method) ausgeführt wird, bleibt die gesamte Menge des Waschwassers im Gel, so daß nach dem Waschen das Gel einen sehr hohen Wassergehalt besitzt. Es ist aus diesem Grund notwendig, das Rühren des Sol/Gel-Gemisches mehr als zwei Stunden bei einer für Alterungsvorgänge geeigneten erhöhten Temperatur fortzuführen. Auch dieser Rühr-Alterungsvorgang erfordert eine beträchtliche Energiemenge.

Silikagel wird für verschiedene Zwecke eingesetzt, und es sind unterschiedliche physikalische Eigenschaften für die jeweiligen Zwecke erforderlich. Beispielsweise wird bei der Verwendung bei Zahnputzpulvern oder Zahnpasten Wert auf die

Poliereigenschaften und auf den Brechungsindex gelegt, während bei der Anwendung in Farben und Lacken die thixotropen Eigenschaften und die Schüttdichte eine Rolle spielt. Bei der Verwendung als Füllstoff für Gummi oder Kunststoff spielt die physikalische Festigkeit eine Rolle, während bei der Verwendung als Trockenmittel die spezifische Oberflächengröße von Bedeutung ist. Obwohl besondere Aufmerksamkeit auf die unterschiedlichen Aspekte der physikalischen Eigenschaften je nach der beabsichtigten Verwendung gerichtet wird, wird die spezifische Oberflächengröße allgemein als typisches Merkmal des Silikagels als Pulvermaterial angesehen. Selbstverständlich ist die spezifische Oberflächengröße, die bei Silikagel verschiedener Art oder für verschiedenartige Verwendung erforderlich ist, in einem weiten Bereich veränderbar. Die physikalischen Eigenschaften einschließlich des spezifischen Oberflächenbereiches von Silikagel hängen von verschiedenen Faktoren bei der Darstellung des Silikagels mit dem beschriebenen Vorgang ab, z.B. von der Konzentration des SiO_2 in der Reaktionsflüssigkeit, der Reaktionstemperatur, dem pH-Wert des Reaktionssystems, der Neutralisationsrate, der Anwesenheit eines Elektrolyten und, falls ein solcher vorhanden ist, der Art und der Konzentration desselben, der Intensität des Rührvorganges und der Temperatur in der Alterungsstufe bei erhaltenem Sol/Gel-Gemisch.

Die spezifische Oberflächengröße von auf die beschriebene Weise dargestelltem Silikagel hängt sehr signifikant von der Reaktionstemperatur und dem pH-Wert des Reaktionssystems ab und ändert sich in einem sehr großen Bereich. Im allgemeinen wird Silikagel mit relativ großer spezifischer Oberfläche erhalten, wenn die Reaktion unter sauren Bedingungen ausgeführt wird, und Silikagel mit relativ kleiner spezifischer Oberfläche ergibt sich bei basischem Zustand. Auch wenn der pH-Wert des Reaktionssystems bei den bekannten Verfahrensweisen auf einen festen Wert eingestellt wird, ändert sich die spezifische Ober-

flächengröße des erhaltenen Silikagels doch noch beträchtlich in Abhängigkeit von der Konzentration des SiO_2 im Reaktionssystem. Es ist bei der tatsächlichen Ausführung aus diesem Grunde nicht leicht, Silikagel zu erzeugen, dessen spezifische Oberflächengröße exakt dem angestrebten Wert entspricht.

Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, die angesprochenen Probleme oder Unzuträglichkeiten bei der Darstellung von Silikagel durch Reaktion eines Alkalimetallsilikates mit einer Mineralsäure zu beseitigen und ein verbessertes Verfahren zu schaffen, durch welches Silikagel mit der gewünschten spezifischen Oberflächengröße und der erforderlichen Schüttdichte einfach und wirtschaftlich dargestellt werden kann.

Die Erfindung schafft ein Verfahren zur Darstellung von Silikagel durch Reaktion eines Alkalimetallsilikates mit einer Mineralsäure, wobei die Reaktion so ausgeführt wird, daß die Konzentration des SiO_2 im Reaktionssystem nie geringer als 15 Gew.-% wird.

Es hat sich gezeigt, daß durch Steigerung der SiO_2 -Konzentration im Reaktionssystem auf 15 Gew.-% oder darüber ein Siliziumoxid-Hydrogel erhalten werden kann, dessen Wasseranteil unter ca. 60 % liegt, wobei sich kein Sol/Gel-Gemisch bildet, und daß bei der Einstellung der SiO_2 -Konzentration auf einen solch hohen Wert die spezifische Oberflächengröße des gebildeten Silikagels nicht mehr von der SiO_2 -Konzentration, sondern in erster Linie von dem pH-Wert und der Temperatur des Reaktionssystems abhängt.

Vom wirtschaftlichen Standpunkt aus bietet das erfindungsgemäße Verfahren den wichtigen Vorteil, daß das Reaktionsprodukt leicht gefiltert und mit Wasser gewaschen werden kann unter Verringerung der nötigen Wassermenge gegenüber den bekannten Verfahren. Vermutlich rührt dies daher, daß ein sehr hoher Anteil des als

Rohmaterial vorhandenen Silikagels auskristallisiert ohne ein Zwischenprodukt in Form eines Sol zu bilden, oder, wenn schon ein Sol gebildet wird, die Sol/Gel-Umwandlung in sehr kurzer Zeit stattfindet. Die Reaktion zwischen einem Alkalimetallsilikat und einer Mineralsäure findet fast augenblicklich bei Berührung des Silikates mit der Säure unter Bildung von Siliziumoxid statt, das sofort freigesetzt wird, so daß die Reaktion mit dem Ausfällen von Silikagel unter geringer Teilnahme von Wassermolekülen bei der Reaktion stattfindet.

Die erfindungsgemäße Reaktion kann in einem relativ kleinen Reaktionsgefäß ausgeführt werden, da der Wasseranteil im Reaktionssystem stark verringert ist. Dazu wird der Energieverbrauch zum Trocknen des gebildeten Silikagels bemerkenswert geringer als bei den üblichen Verfahren, da der Wassergehalt in dem gewaschenen Silikagel beträchtlich niedriger liegt. Bei dem üblichen Verfahren, bei dem die SiO_2 -Konzentration in der Reaktionsflüssigkeit immer unter 15 Gew.-% und normalerweise unter ca. 10 % liegt, ist die zum Trocknen des Silikagels erforderliche Gesamtenergiemenge die Summe der beim Altern und beim Entwässern und Trocknen des Silikagels nach dem Altern verbrauchten Energiemengen. Aus der Literatur kann entnommen werden, daß eine Gesamtdampfmenge mit einer Größe von etwa 25 Tonnen erforderlich ist, um 1000 kg trockenes Silikagel zu erhalten. Wenn dieser Wert auch nur als ein Beispiel angeführt ist, so ist es doch sicher, daß bei den üblichen Verfahren mehr als 4000 kg Wasser verdampft werden müssen, um 1000 kg trockenes Silikagel zu erhalten. Dagegen genügt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eine Verdampfung von ca. 1000 kg Wasser, d.h. nur einem Viertel der bei dem üblichen Verfahren verbrauchten Menge, um 1000 kg trockenes Silikagel zu erhalten.

Wenn das erfindungsgemäße Verfahren so ausgeführt wird, daß eine geeignete Reaktionstemperatur und ein in entsprechender Weise eingestellter pH-Wert des Reaktionssystems benutzt

werden, um Silikagel mit der gewünschten spezifischen Oberflächengröße zu erhalten, hängt die Schüttdichte (apparent specific density) des erhaltenen Silikagels davon ab, auf welche Weise die Reaktanten miteinander in Berührung gebracht werden. Das bedeutet, daß relativ dichtes Silikagel erhalten wird, wenn Alkalimetallsilikat in die Mineralsäure eingeführt wird, und ein relativ leichtes Silikagel erhalten wird, wenn die Mineralsäure in das Alkalimetallsilikat eingegeben wird. Werden Alkalimetallsilikat und Mineralsäure gleichzeitig in ein Reaktionsgefäß eingeführt, so wird die Schüttdichte des erhaltenen Silikagels relativ groß, wenn die Reaktion unter sauren Bedingungen, und relativ klein, wenn sie unter basischen oder alkalischen Bedingungen abläuft.

Die Erfindung ermöglicht die industrielle Darstellung von Silikagel mit weitaus unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften entsprechend dem Verwendungszweck des Erzeugnisses durch selektive Veränderung oder Steuerung einiger Faktoren bei der Reaktion zwischen einem Alkalimetallsilikat und einer Mineralsäure.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Silikagel kann zu einem Pulver mit sehr feinen Partikeln entsprechend der Teilchengröße von "Weißruß" verarbeitet werden und damit auch allen Einsatzzwecken dienen, für die "Weißruß" oder Silikagel nach den üblichen Herstellverfahren eingesetzt wird. Beispielsweise ist das erfindungsgemäß hergestellte Silikagel als Adsorptionsmittel und Trockenmittel, als Grundmaterial für Zahnputzpulver oder Zahnpaste, als Füllstoff für Gummi und Kunststoff, als Viskositäts-Steigerungsmittel bei Farben und Tinten und als Mattiermittel für Papier geeignet.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand der Zeichnung beispielsweise näher erläutert; in der Zeichnung zeigt:

Fig. 1 eine graphische Darstellung der in Ausführungsbeispielen der vorliegenden Erfindung gefundenen Abhängigkeit der spezifischen Oberflächengröße des erhaltenen Silikagels von dem pH-Wert des Reaktionssystems,

Fig. 2 eine graphische Darstellung der in Ausführungsbeispielen der vorliegenden Erfindung gefundenen Abhängigkeit der spezifischen Oberflächengröße des erhaltenen Silikagels von der SiO_2 -Konzentration im Reaktionssystem,

Fig. 3 eine graphische Darstellung des gleichen Sachverhaltes wie in Fig. 2 bei nicht erfindungsgemäßen Verfahrensweisen, und

Fig. 4 eine graphische Darstellung der bei erfindungsgemäß erhaltenen und außerhalb der Erfindung hergestellten Silikagelproben gefundenen Abhängigkeit zwischen der zum Auswaschen des Reaktionsproduktes benutzten Wassermenge und dem Na_2O -Gehalt des erhaltenen Silikagels.

In ähnlicher Weise wie bei den bekannten Verfahren zur Darstellung von Silikagel werden beim erfindungsgemäßen Verfahren ein Alkalimetallsilikat und eine Mineralsäure als Ausgangsmaterialien benutzt. Natriumsilikat, Kaliumsilikat und Lithiumsilikat können als Beispiele für das Alkalimetallsilikat genannt werden, und normalerweise wird Natriumsilikat wegen seiner Preisgünstigkeit eingesetzt. Normalerweise wird das Alkalimetallsilikat in wässriger Lösung verwendet. Als Mineralsäure ist die Verwendung von Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure (nitric acid) oder Phosphorsäure möglich, jedoch wird bevorzugt Schwefelsäure eingesetzt.

Erfindungsgemäß wird ein Alkalimetallsilikat so zur Reaktion mit einer Mineralsäure gebracht, daß die SiO_2 -Konzentration in der Reaktionsflüssigkeit nicht geringer als 15 Gew.-%, und vorzugsweise nicht geringer als 20 Gew.-% wird. Es gibt keine strenge obere Begrenzung für die SiO_2 -Konzentration in der Reaktionsflüssigkeit, jedoch zeigt sich bei der praktischen Anwendung, daß außerordentlich hohe Konzentration von SiO_2 ^{es} schwierig macht, das Reaktionssystem intensiv und gleichförmig zu rühren. Aus diesem Grund ist es ratsam, SiO_2 -Konzentrationen von mehr als 30 Gew.-% zu vermeiden. Die SiO_2 -Konzentration kann auf den gewünschten Wert eingestellt werden, indem entweder die Mineralsäure oder die Alkalimetallsilikat-Lösung oder beide mit Wasser auf die notwendige Konzentration verdünnt werden. Wenn konzentrierte Schwefelsäure als Mineralsäure eingesetzt wird, wird bevorzugt die Säure vor dem Einführen in das Reaktionsgefäß verdünnt, da dadurch die Mischwärme außerhalb des Reaktionssystems abgeführt werden kann, so daß die Reaktionstemperatur ohne Beeinflussung durch die Mischungswärme kontrolliert werden kann. Die Reaktionstemperatur liegt normalerweise im Bereich zwischen Zimmertemperatur bis etwa 100°C .

Wenn eine Alkalimetallsilikat-Lösung und eine Mineralsäure so gemischt werden, daß die SiO_2 -Konzentration im Gemisch nicht geringer als 15 Gew.-% wird und daß der pH-Wert des Gemisches einen angestrebten Wert bekommt, der von etwa 0,5 bis etwa 12 liegen kann, bildet sich aus dem gesamten Gemisch ein großer Klumpen. Durch Rühren des Gemisches wird der Klumpen in schichtartige Stücke geschert, die an dem Rührblatt anhängen, und allmählich einen klebrigen pastösen Zustand annehmen. Fortgesetztes Rühren führt dazu, daß Wasser aus dem pastösen Material austritt und daß das Reaktionssystem zu einem Schlamm mit niedriger Viskosität wird. Wenn dieser Zustand erreicht wird, wird die Reaktion beendet, und der Schlamm wird gefiltert, um die festen Bestandteile zu gewinnen. Normalerweise ist die Reaktion bei einem erfindungsgemäßen Verfahren

in etwa einer Stunde beendet.

Es zeigt sich, daß ein Siliziumoxid-Hydrogel mit einem Wassergehalt von weniger als 60 % durch Auswaschen des gefilterten festen Produktes mit Wasser einfach erreicht wird. Das bedeutet, daß das Silikagel als Produkt dieses Verfahrens leicht gefiltert und gewaschen werden kann, und daß der Waschvorgang unter Benutzung einer nur geringen Wassermenge ausgeführt werden kann. Bei dem Abscheiden und Ausschwitzen des Wassers aus dem in der Reaktionsflüssigkeit vorhandenen Silikagel ergibt sich die zusätzliche Wirkung, daß Verunreinigungsmetallsalze, beispielsweise Aluminium- und Eisensalze, die in dem ursprünglichen Alkalimetallsilikat vorhanden sind, spontan in die Mutterflüssigkeit übertreten, so daß Silikagel mit sehr hoher Reinheit erhalten wird. Aus diesem Grund kann mit dem erfindungsgemäßen Verfahren dargestelltes Silikagel als Ausgangsmaterial für Feinkeramiken eingesetzt werden, das extrem niedrigen Verunreinigungsgehalt enthalten soll.

Bei einem erfindungsgemäßen Verfahren, bei welchem die SiO_2 -Konzentration in der Reaktionsflüssigkeit mindestens 15 Gew.-% beträgt, ist es sehr wichtig, das Reaktionssystem intensiv und gleichförmig durchzurühren, da bei dem erfindungsgemäßen Verfahren durch die Reaktion gebildetes Siliziumoxid nicht oder nur für eine extrem kurze Zeit im Sol-Zustand bleibt und sich praktisch augenblicklich zu einem Hydrogel verfestigt. Es ist aus diesem Grund schwierig, ein gründliches Durchmischen der Reaktanten mit dem Reaktionsprodukt zu erreichen und Silikagel mit der angestrebten Eigenschaft zu erhalten, wenn, wie bei den üblichen Verfahren, nur sanft und langsam gerührt wird. Um bei der Ausführung der vorliegenden Erfindung gute Resultate zu erzielen, ist es notwendig, ein intensives und kräftiges Rühren auszuführen, um so eine starke Scherkraft auf das Reaktionssystem auszuüben und dadurch das Zwischenprodukt schnell zu zerkleinern und den Reaktionsvorgang in kurzer Zeit zu Ende zu führen. Es wird dementsprechend die Verwendung eines Reak-

tors mit großer Rührfähigkeit empfohlen, beispielsweise kann ein Knetter, ein Doppel-Schraubenmischer oder ein Hochgeschwindigkeitsmischer eingesetzt werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren hängt die spezifische Oberflächengröße des erzeugten Silikagels kaum von der SiO_2 -Konzentration in der Reaktionsflüssigkeit ab und dieser Wert kann leicht durch Einstellen der Reaktionstemperatur und/oder des pH-Wertes des Reaktionssystems gesteuert werden, jedoch auch durch die Art und Weise, wie die Reaktanten miteinander in Berührung gebracht werden. Wenn beispielsweise die Herstellung eines Silikagels erwünscht ist, dessen spezifische Oberflächengröße mehr als $500 \text{ m}^2/\text{g}$ beträgt, so kann dies dadurch erreicht werden, daß die Reaktion mit einer Temperatur unter ca. 60°C ausgeführt wird und der pH-Wert des Reaktionssystems am Ende des Reaktionsvorganges unter etwa 3,5 liegt.

Man kann die Reaktanten auf drei verschiedene Weisen in Berührung miteinander bringen: entweder wird das Alkalimetallsilikat zu der Mineralsäure zugegeben, oder es wird die Mineralsäure zu dem Alkalimetallsilikat zugegeben, oder es werden gleichzeitig das Alkalimetallsilikat und die Mineralsäure in das Reaktionsgefäß eingeführt. Bei der Ausführung der vorliegenden Erfindung kann jede dieser drei Mischweisen gleich gut verwendet werden, es gibt jedoch dabei kleinere Unterschiede der Reaktionsart. Wenn das Alkalimetallsilikat der Mineralsäure zugefügt wird, wird die Reaktionsflüssigkeit während des Anfangszustandes der Reaktion sehr hoch viskos, jedoch erniedrigt sich die Viskosität, wenn etwa 10 Minuten nach Erreichen des angestrebten pH-Wertes weiter durchgearbeitet wird. Wenn die Säure dem Silikat hinzugefügt wird, wird der angestrebte pH-Wert des Reaktionssystems bald nach Reaktionsbeginn erreicht, und es tritt nur eine geringe Änderung der Viskosität der Reaktionsflüssigkeit auf, auch wenn das Durcharbeiten etwa 10 Minuten anhält. Wenn das Silikat und die Säure

gleichzeitig in das Reaktionsgefäß eingeführt werden, hängt die Viskosität der Reaktionsflüssigkeit in großem Maße von dem pH-Wert des Reaktionssystems ab, und allgemein gesprochen wird die Viskosität höher, wenn der pH-Wert über 7 liegt, als wenn er unter 7 liegt.

Wie bereits erwähnt, ändert sich die Schüttdichte des dargestellten Silikagels beträchtlich je nachdem, ob das Alkalimetallsilikat der Mineralsäure zugefügt wird, oder die Säure dem Silikat zugegeben wird, auch wenn der pH-Wert der Reaktionsflüssigkeit bei einem vorbestimmten Wert gehalten wird. Wenn beispielsweise eine Natriumsilikatlösung (mit einer SiO_2 -Konzentration von 29 % und einer Na_2O -Konzentration von 9 %) einer 98 %igen Schwefelsäure so zugefügt wird, daß der pH-Wert des Reaktionssystems bei Reaktionsende 3,5 beträgt, wird das durch Filtern, Waschen und Trocknen des festen Reaktionsproduktes und Pulverisieren des getrockneten Produktes in feine Teilchen mit einer mittleren Teilchengröße von $11 \mu\text{m}$ erhaltene Silikagel ein dichtes Produkt mit der Schüttdichte (apparent specific density) von 0,60. Wenn jedoch das Silikagel so dargestellt wurde, daß 98 %ige Schwefelsäure der gleichen Natriumsilikatlösung wie beschrieben so zugegeben wird, daß der pH-Wert des Reaktionssystems bei Reaktionsende 3,5 beträgt und die Behandlung in gleicher Weise wie beschrieben ausgeführt wird, ergibt sich ein leichtes Silikagel mit einer Schüttdichte von 0,15. Wenn das Alkalimetallsilikat und die Mineralsäure mit den beschriebenen Eigenschaften gleichzeitig in das Reaktionsgefäß eingeführt werden, ergibt sich ein relativ dichtes Silikagel, wenn das Reaktionssystem einen pH-Wert unter 7, und ein relativ leichtes Silikagel, wenn das Reaktionssystem einen pH-Wert über 7 aufweist.

Nachfolgend werden nicht als Begrenzung gedachte Ausführungsbeispiele zur weiteren Beschreibung der Erfindung angegeben:

Ausführungsbeispiele 1A-1C

Im Ausführungsbeispiel 1A wurden 300 g 98 %ige Schwefelsäure in ein 2-Liter-Rührgefäß mit Z-förmigen Rührblättern eingegeben und unter andauerndem Rühren eine wässrige Lösung von Natriumsilikat (mit dem Mol-Verhältnis $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,1$ und einer SiO_2 -Konzentration von 29 Gew.-%) mit einer Rate von 100 g/min zur Schwefelsäure hinzugefügt. Die Reaktionstemperatur wurde bei 35°C gehalten. Das Zugeben der Natriumsilikatlösung wurde beendet, sobald die SiO_2 -Konzentration im Reaktionssystem 24-26 Gew.-% erreichte und der pH-Wert des Reaktionssystems dem angestrebten Wert nahekam, der gemäß der folgenden Tabelle 1 im Bereich von 1 bis 10 geändert wurde. Danach wurde das Reaktionssystem fortgesetzt etwa 10 min lang gerührt und dann der pH-Wert des Reaktionssystems wieder gemessen. Das Reaktionsprodukt wurde aus dem Rührer entnommen und einer Zentrifugaltrennung unterworfen. Die so gewonnene Festphase in Form eines Naßkuchens wurde mit Wasser gewaschen und bei 105°C getrocknet, um trockenes Silikagel zu erhalten.

Bei den Ausführungsbeispielen 1B und 1C wurde der bisher beschriebene Vorgang so ausgeführt, daß die Reaktionstemperatur bei 60°C (Beispiel 1B) bzw. bei 100°C (Beispiel 1C) gehalten wurde.

Bei jedem Einzelergebnis der Ausführungsbeispiele 1A, 1B und 1C in Tabelle 1 sind die Reaktionszustände, der Feuchtigkeitsgehalt des erhaltenen Naßkuchens und die spezifische Oberflächengröße sowie die Schüttdichte des trockenen Silikagels angegeben. Die Schüttdichte wurde mit einer Probe bestimmt, die durch Pulverisieren des getrockneten Silikagels zu feinen Teilchen mit einer mittleren Teilchendichte von $11 \mu\text{m}$ erhalten wurde (Das gilt nicht nur für die Ausführungsbeispiele 1A bis 1C, sondern auch für die folgenden Ausführungsbeispiele und die Vergleichsuntersuchungen.)

Tabelle 1

	Reaktions- bedingungen			Physikalische Eigenschaften des Silikagels		
	Temp. (°C)	pH Wert	SiO ₂ - Konzentrat. (%)	Wassergehalt im Naßkuchen (%)	Spezifische Oberflächen- größe (m ² /g)	Schütt- dichte
Beispiel 1A	35	1	24	40	625	0.60
	35	2	24	40	580	0.60
	35	4	25	35	500	0.60
	35	6	25	45	400	0.52
	35	8	26	52	260	0.50
	35	10	26	55	210	0.45
Beispiel 1B	60	1	24	40	600	0.55
	60	2	24	50	560	0.50
	60	4	25	50	480	0.55
	60	8	26	45	300	0.45
Beispiel 1C	100	1	24	50	400	0.50
	100	2	24	40	380	0.55
	100	4	25	45	325	0.45
	100	6	25	55	260	0.35
	100	8	26	45	185	0.35
	100	10	26	50	125	0.30

08.07.83

3324740

- 16 -

Ausführungsbeispiel 2

Bei diesem Ausführungsbeispiel wurde das Silikagel unter Hinzufügen von Schwefelsäure zu Natriumsilikat dargestellt.

Bei dem gleichen Mischer, wie er in Ausführungsbeispiel 1 benutzt wurde, wurden 1500 g der in Ausführungsbeispiel 1 beschriebenen Natriumsilikatlösung eingefüllt und unter anhaltendem Rühren mit einer Rate von 15 g/min 98 %ige Schwefelsäure zu der Natriumsilikatlösung hinzugefügt. Die Reaktionstemperatur wurde bei 60°C gehalten. Die Zugabe von Schwefelsäure wurde beendet, sobald die SiO_2 -Konzentration im Reaktionssystem 24-26 Gew.-% erreichte und der pH-Wert des Reaktionssystems nahe bei dem angestrebten Wert lag, der in dem Bereich von 1 bis 10 gemäß der folgenden Tabelle 2 geändert wurde. Danach wurde das Reaktionssystem fortgesetzt etwa 10 Minuten gerührt. Das Reaktionsprodukt wurde in der in Ausführungsbeispiel 1 beschriebenen Weise behandelt. In der Tabelle 2 sind die Veränderungen der physikalischen Eigenschaften des erhaltenen Produktes in Abhängigkeit von der Veränderung des pH-Wertes des Reaktionssystems dargestellt.

Tabelle 2 (Beispiel 2)

Reaktions- bedingungen			Physikalische Eigenschaften des Silikagels		
Temp. (°C)	pH Wert	SiO ₂ - Konzentrat. (%)	Wassergehalt im Naßkuchen (%)	Spezifische Oberflächen- größe (m ² /g)	Schütt- dichte
60	1	24	55	550	0.20
60	2	24	55	530	0.25
60	4	25	50	495	0.25
60	6	25	50	430	0.20
60	8	26	55	325	0.15
60	9	26	50	250	0.15
60	10	26	55	160	0.15

Ausführungsbeispiele 3A und 3B

Beim Ausführungsbeispiel 3A wurde Silikagel allgemein in der gleichen Weise wie in Beispiel 1A dargestellt, jedoch unter Benutzung von 35 %iger Salzsäure statt der im Ausführungsbeispiel 1A benutzten Schwefelsäure. Es wurde also zu ursprünglich in den Mischer eingebrachter 35 %iger Salzsäure die in Beispiel 1A näher erläuterte Natriumsilikatlösung hinzugefügt.

Beim Ausführungsbeispiel 3B wurde das Silikagel so dargestellt, daß 35 %ige Salzsäure der bereits erwähnten Natriumsilikatlösung zugefügt wurde, die sich bereits im Mischer befand. Ansonsten wurde die Reaktion in der gleichen Weise wie beim Ausführungsbeispiel 3A durchgeführt.

Die nachfolgende Tabelle 3 zeigt die Reaktionsbedingungen und die in den Beispielen 3A und 3B erhaltenen Ergebnisse.

Tabelle 3

	Reaktionsbedingungen			Physikalische Eigenschaften des Silikagels		
	Temp. (°C)	pH Wert	SiO ₂ -Konzentrat (%)	Wassergehalt im Naßkuchen (%)	Spezifische Oberflächengröße (m ² /g)	Schüttdichte
Beispiel 3A	35	2	19	50	580	0.55
Beispiel 3B	35	8	19	55	200	0.16

Aus den Ergebnissen der Ausführungsbeispiele 1 bis 3 sind in Fig. 1 die erhaltenen spezifischen Oberflächengrößen der dargestellten Silikagel-Arten in Abhängigkeit von dem pH-Wert des Reaktionssystems dargestellt.

Ausführungsbeispiel 4

Unter Benutzung der gleichen Materialien mit den gleichen Reaktionsbedingungen wie im Ausführungsbeispiel 1B wurden Schwefelsäure und Natriumsilikat-Lösung gleichzeitig und kontinuierlich in einen Mantelmischer kontinuierlicher Bauart eingeführt. Das Reaktionsprodukt wurde wie in Beispiel 1B beschrieben, behandelt. Die nachfolgende Tabelle 4 zeigt die Reaktionsbedingungen und die dabei erhaltenen Ergebnisse.

Tabelle 4 (Beispiel 4)

Reaktionsbedingungen			Physikalische Eigenschaften des Silikagels		
Temp. (°C)	pH Wert	SiO ₂ - Konzentrat. (%)	Wassergehalt im Naßkuchen (%)	Spezifische Oberflächengröße (m ² /g)	Schüttdichte
60	1	25	35	660	0.60
60	2	25	35	625	0.55
60	4	25	40	540	0.45
60	6	25	50	440	0.35
60	8	25	55	310	0.20
60	10	25	55	110	0.15

Ausführungsbeispiele 5A bis 5C

Bei den Ausführungsbeispielen 5A und 5B wurde ein Silikagel allgemein in der gleichen Weise wie in den Beispielen 1A bzw. 1B dargestellt, jedoch wurde die konzentrierte Schwefelsäure vorher in fünf verschiedenen Konzentrationsstufen so verdünnt, daß die SiO₂-Konzentration im Reaktionssystem nach Zugabe der Natriumsilikatlösung 15 %, 18 %, 20 % bzw. 23 % erreichte.

Im Ausführungsbeispiel 5C wurde Silikagel allgemein in der gleichen Weise wie im Ausführungsbeispiel 2 dargestellt durch Zufügen von Schwefelsäure zu der Natriumsilikatlösung, jedoch wurde, wie eben beschrieben, die Schwefelsäure vorher in den beschriebenen Konzentrationsstufen verdünnt.

In Tabelle 5 sind die Reaktionsbedingungen und die in den Ausführungsbeispielen 5A-5C erhaltenen Ergebnisse zusammengefaßt, und die Fig. 2 zeigt die Beziehung zwischen der SiO₂-Konzentration bei jedem Reaktionssystem der Ausführungsbeispiele 5A-5C und der spezifischen Oberflächengröße der erhaltenen Silikagele.

08.07.83

3324740

- 20 -

Tabelle . 5

	Reaktions- bedingungen			Physikalische Eigen- schaften des Silika- gels	
	Temp. (°C)	pH Wert	SiO ₂ - Konz. (%)	Wassergehalt im Naßkuchen (%)	Spezifische Oberflächen- größe (m ² /g)
Beispiel 5A	35	1.5	15	57	630
	35	1.5	18	50	615
	35	1.5	20	47	625
	35	1.5	23	40	630
Beispiel 5B	60	4.0	15	55	425
	60	4.0	18	55	440
	60	4.0	20	47	430
	60	4.0	23	45	425
Beispiel 5C	60	4.0	15	50	410
	60	4.0	18	47	460
	60	4.0	20	47	415
	60	4.0	23	50	450
	60	8.0	15	55	175
	60	8.0	18	55	190
	60	8.0	20	50	200
	60	8.0	23	55	200

Vergleichsbeispiel 1

Bei diesem Experiment wurden 1000 g 30 %ige Schwefelsäure in einen 5-Liter-Becher eingegeben und unter fortwährendem Rühren eine Natriumsilikatlösung (mit dem Mol-Verhältnis $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,1$ und einer SiO_2 -Konzentration von 14 %) mit einer Rate von 30 g/min zur Schwefelsäure hinzugefügt. Die Reaktionstemperatur wurde bei 60°C gehalten. Das Zusetzen der Natriumsilikatlösung wurde fortgeführt, bis der pH-Wert des Reaktionssystems 1,0 betrug. Bei diesem Zustand betrug die SiO_2 -Konzentration des Reaktionssystems 8,0 Gew.-%. Danach wurde das Reaktionsprodukt 12 h bei 70°C gealtert. Das auf diese Weise erhaltene harte Gel wurde so zerkleinert, daß es durch ein Sieb mit 2 mm Maschenweite gesiebt werden konnte, dann wurde das zerkleinerte Gel filtriert, gewaschen, getrocknet und weiter zu feinem Silikagel-Pulver pulverisiert. Der Wassergehalt des Kuchens betrug 85 %, und die spezifische Oberflächengröße des pulverisierten Silikagels betrug $600 \text{ m}^2/\text{g}$.

Vergleichsbeispiel 2

Der im Vergleichsbeispiel 1 beschriebene Vorgang wurde allgemein in gleicher Weise wiederholt, jedoch wurde die Reaktion fortgesetzt, bis der pH-Wert des Reaktionssystems 1,5 bzw. 4,0 betrug, und in beiden Fällen wurden die Konzentrationen der Schwefelsäure und der Natriumsilikatlösung so verändert, daß die SiO_2 -Konzentration im Reaktionssystem in der Endstufe 1 %, 5 %, 10 % bzw. 13 % betrug. Bei einigen Versuchs-Durchläufen wurde Natriumhydroxid zugegeben, um den pH-Wert in der beabsichtigten Weise einzustellen.

In Tabelle 6 sind die Reaktionsbedingungen und die Ergebnisse dargestellt, die beim Vergleichsbeispiel 2 erhalten wurden.

Vergleichsbeispiel 3

Bei diesem Experiment wurden 3000 g Natriumsilikatlösung (mit dem Mol-Verhältnis $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,1$ und der SiO_2 -Konzentration

von 14 Gew.-%) in einen 5-Liter-Becher gegeben und unter fortgesetztem Rühren Schwefelsäure mit einer Rate von 10 g/min zu der Natriumsilikatlösung hinzugefügt. Das Zufügen von Schwefelsäure wurde solange fortgesetzt, bis der pH-Wert des Reaktionssystems 4 oder 8 betrug, und in beiden Fällen wurde die Konzentration der Schwefelsäure so verändert, daß die SiO_2 -Konzentration des Reaktionssystems in der Endstufe 1 %, 5 %, 10 % bzw. 13 % erreichte. Bei jedem Durchlauf wurde die Reaktionstemperatur bei 60°C gehalten.

Bei dem pH-Wert 4 wurde das Reaktionsprodukt in der gleichen Weise wie im Vergleichsbeispiel 2 behandelt, jedoch war es bei dem pH-Wert 8 möglich, die Gelierung durch Altern fortzulassen. Die Reaktionsbedingungen und die erzielten Ergebnisse aus Vergleichsbeispiel 3 sind ebenfalls in Tabelle 6 enthalten.

Tabelle 6

	Reaktionsbedingungen			Physikalische Eigenschaften des Silikagels	
	Temp. (°C)	pH Wert	SiO ₂ -Konzentr. (%)	Wassergehalt im Naßkuchen (%)	Spezifische Oberflächengröße (m ² /g)
Vergleichsbeispiel 2	35	1.5	1	97	695
	35	1.5	5	95	625
	35	1.5	10	90	560
	35	1.5	13	80	500
	60	4	1	95	550
	60	4	5	92	525
	60	4	10	90	470
	60	4	13	85	420
Vergleichsbeispiel 3	60	4	1	93	395
	60	4	5	90	320
	60	4	10	85	245
	60	4	13	80	225
	60	8	1	90	330
	60	8	5	90	295
	60	8	10	85	200
	60	8	13	80	200

In Fig. 3 ist die Abhängigkeit der spezifischen Oberflächengröße der in Ausführungsbeispielen 2 und 3 erhaltenen Silikagele dargestellt.

WASCHTEST

Die Produkte der nachfolgend angegebenen Versuchsdurchgänge aus dem Ausführungsbeispiel 5 und den Vergleichsbeispielen 2 und 3 wurden einem Waschtest unterzogen. Das Testverfahren wird später näher erläutert.

Ablauf 4 (pH 1,5, SiO_2 23 %) aus Beispiel 5A
 Ablauf 3 (pH 4,0, SiO_2 20 %) aus Beispiel 5B
 Ablauf 2 (pH 8,0, SiO_2 18 %) aus Beispiel 5C
 Ablauf 1 (pH 1,5, SiO_2 1 %) des Vergleichsbeispiels 2
 Ablauf 6 (pH 4,0, SiO_2 5 %) des Vergleichsbeispiels 2
 Ablauf 8 (pH 8,0, SiO_2 13 %) des Vergleichsbeispiels 3

Eine bestimmte Menge jeder Silikagel-Probe wurde in einen Büchner-Trichter gegeben, in welchem ein qualitatives Filterpapier eingesetzt war. Eine variable bestimmte Menge von Waschwasser wurde zu der Probe in den Trichter gegeben, und die naße Probe unter Vakuum filtriert. Danach wurde das Silikagel bei 105°C getrocknet und einer Analyse auf Na-Gehalt unterzogen, um die Beziehung zwischen der Waschwassermenge und dem Na_2O -Gehalt im gewaschenen Silikagel zu bestimmen.

Die Versuchsergebnisse sind in Fig. 4 zusammengefaßt, und zwar ist die Waschwassermenge als Gewichtsverhältnis des Waschwassers zum getrockneten Silikagel angegeben.

25

Leerseite

08.07.83

29

Nummer:

33 24 740

Int. Cl.³:

C 01 B 33/12

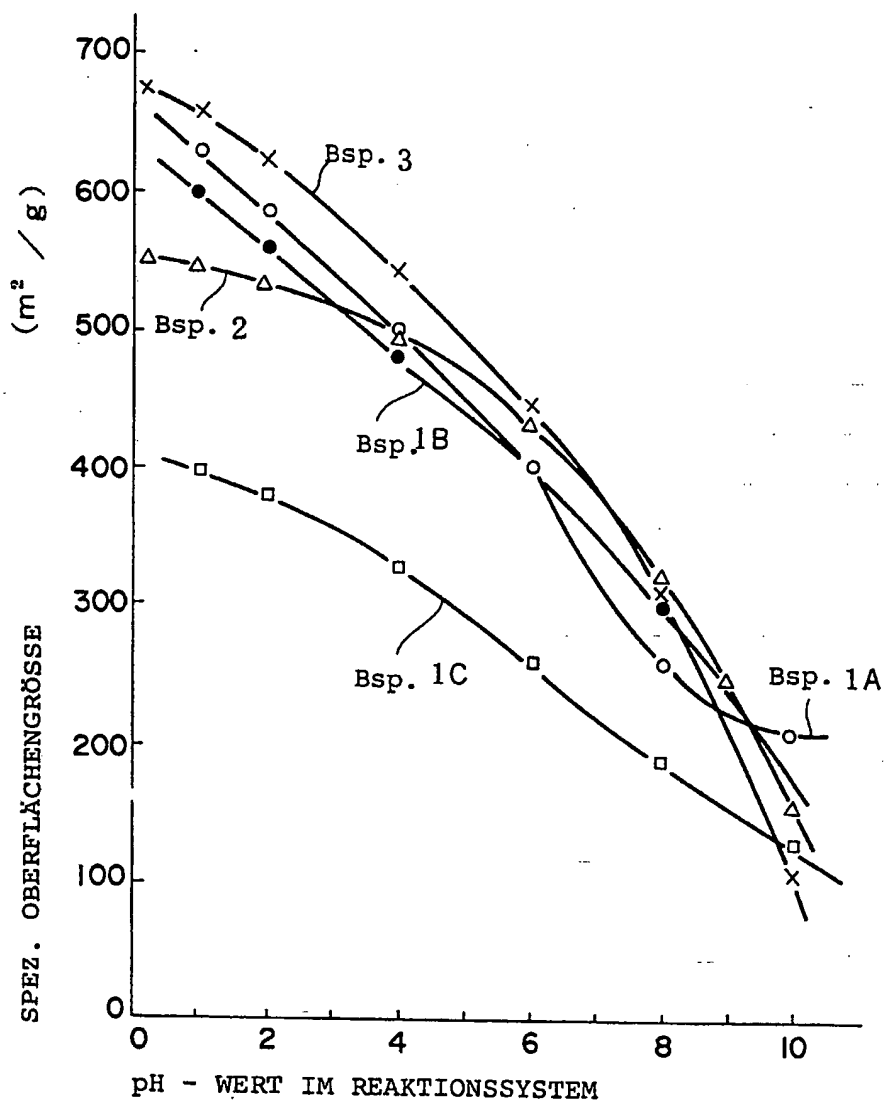
Anmeldetag:

8. Juli 1983

Offenlegungstag:

26. Januar 1984

FIG.1

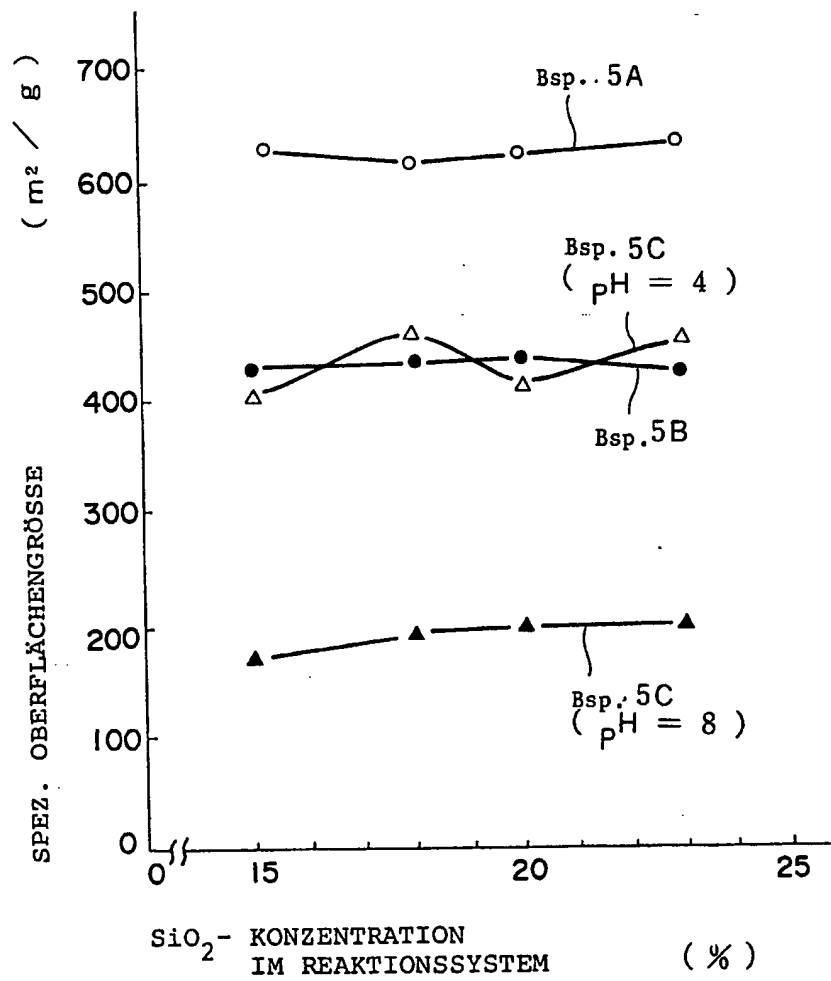


08.07.83

3324740

26

FIG.2



08.07.83

3324740

27

FIG.3

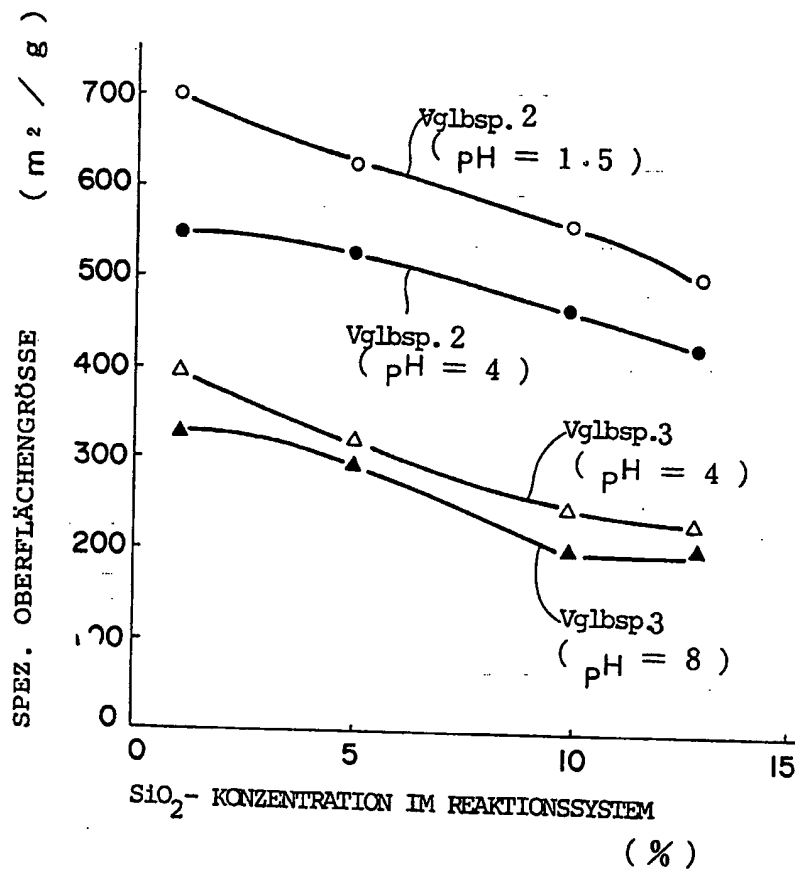
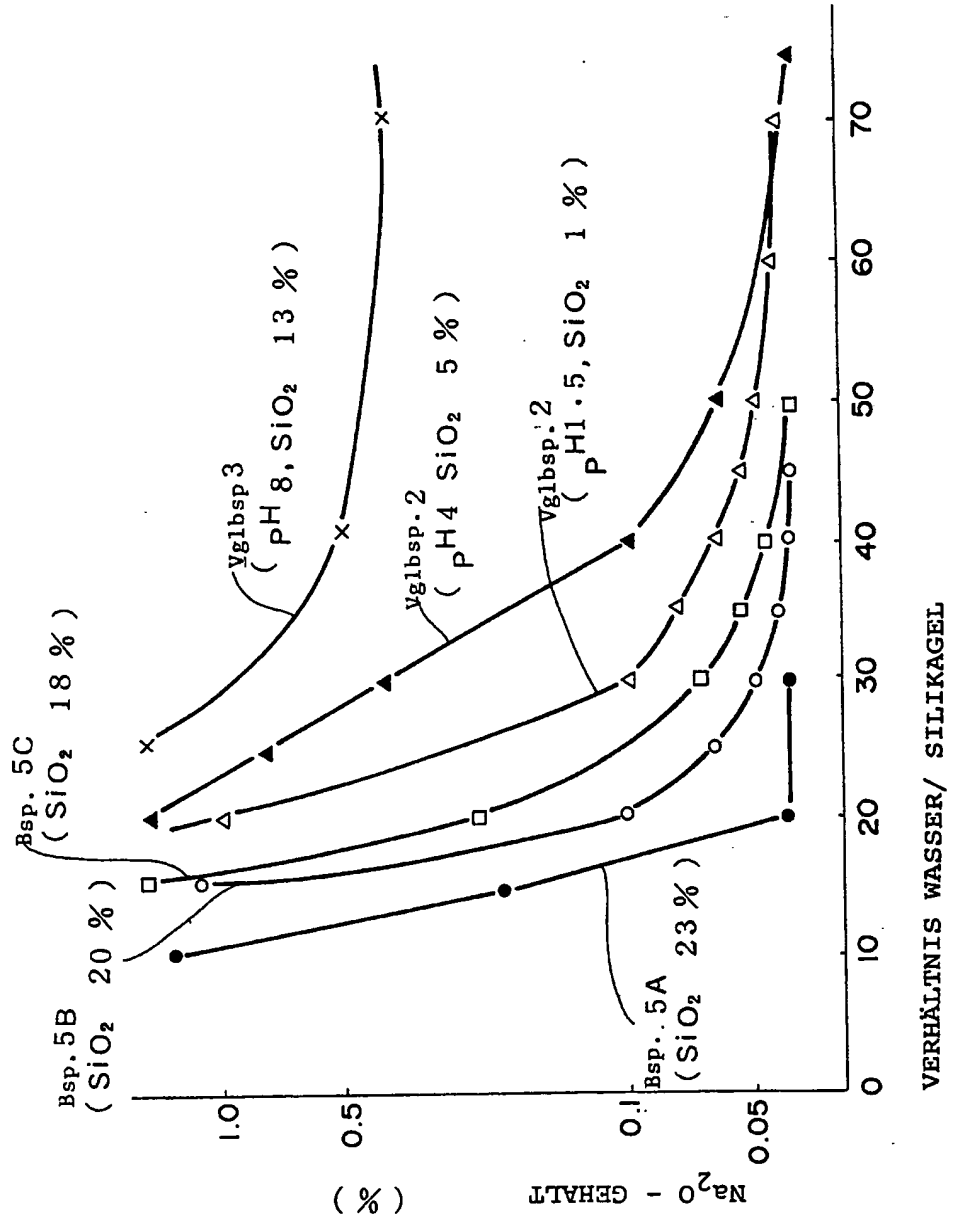


FIG. 4



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.